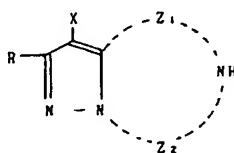


(1) Claims (page 1, lower left column, line 3 to lower right column line 2);

2. What is claimed is:

A method of forming dye images characterized in that an image-wise-exposed silver halide color photosensitive material is processed with a developing solution containing an aromatic primary amine-type developing agent in the presence of at least one compound selected from compounds represented by the following general formula [1]:

Formula [1]



wherein Z<sub>1</sub> and Z<sub>2</sub> represent non-metallic atomic groups (including bonding hands) required to form a nitrogen-containing heterocycle, said cycle formed by Z<sub>1</sub> and Z<sub>2</sub> may have a substituent. X represents a hydrogen atom or a substitutable group, and R represents a hydrogen atom or a substituent. Provided that the total number of carbon atoms of R, X and the substituent on said nitrogen-containing heterocycle is 12 or less.

(2) Problems that the invention is to solve (page 2, upper left column, line 2 to upper right column, line 6)

[Problems that the invention is to solve]

Polyethylen oxides (PEO), which are famous as development-accelerating agents, remarkably accelerate development with phenidone-hydroquinone series (PQ) series of high-speed silver iodobromide emulsion, and Metol-hydroquinone (MQ) series developers [refer to A. M. Churaera. Rybnikove:Zb. Nauchin. Priki, Fot, 6, 139(1981)], thereby increase gamma ( $\gamma$ ), but improvement of granularity is not enough. Cationic surfactants and hydrazines, which have long been known as development-accelerators, exhibit sensitivity-increasing effect, but cannot suppress occurrence of development fog. Further, a small amount of phenidone and redox type compounds that are capable of performing a reversibly reproductive repeating reaction in the same manner as phenidone, against N,N-dialkyl-substituted-p-phenylenediamine type color developer [G. Van Veelen; J. phot Scie., 20, 94(1968)], exhibit a remarkable

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

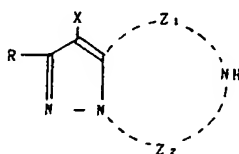
development-accelerating effect and gamma ( $\gamma$ ) increases, but can not show a sensitivity-increasing effect, and use thereof in a silver halide color photosensitive material is impossible.

Accordingly, objects of the present invention is to provide a novel dye-forming method that suppresses development fog even high-sensitivity is attained, and shows good granularity and hard dye images, and further shows high color density and saves silver, and at the same time, the use thereof is not restricted.

(3) Means to solve the problem (page 2, upper right column, line 7 to lower left column, line 14)

[Means to solve the problem]

The method of forming dye images of the present invention that achieves the objects is a method of forming dye images characterized in that an image-wise-exposed silver halide color photosensitive material is processed with a developing solution containing an aromatic primary amine-type developing agent in the presence of at least one compound selected from compounds represented by the following general formula [1]:  
Formula [1]



wherein  $Z_1$  and  $Z_2$  represent non-metallic atomic groups (including bonding hands) required to form a nitrogen-containing heterocycle, said cycle formed by  $Z_1$  and  $Z_2$  may have a substituent.  $X$  represents a hydrogen atom or a substitutable group, and  $R$  represents a hydrogen atom or a substituent. Provided that the total number of carbon atoms of  $R$ ,  $X$  and the substituent on said nitrogen-containing heterocycle is 12 or less.

The inventors attained the present invention by finding novel development-accelerating agents. The development-accelerating agents, compared with other development-accelerating agents, show sensitivity-increasing effect, and shows small increment of development fog. That is, the development-accelerating agents of the invention can increase sensitivity besides suppress development fog. And, the development-accelerating agents of the invention improves granularity,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

forms hard dye images, and furthermore, show high color density, satisfy a demand for saving silver. Furthermore, the development-accelerating agents of the invention can be used in a photosensitive material and also in a developing solution.

END OF PAGE 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 7/30

識別記号

庁内整理番号

7915-2H

④ 公開 昭和62年(1987)2月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全28頁)

⑬ 発明の名称 色素画像の形成方法

① 特 願 昭60-168393

② 出 願 昭60(1985)7月30日

⑦ 発 明 者 八 田 浩 一 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑦ 発 明 者 津 田 泰 夫 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑦ 発 明 者 嶋 崎 博 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑧ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
社

⑭ 代 理 人 弁理士 坂口 信昭 外1名

## 明 細 書

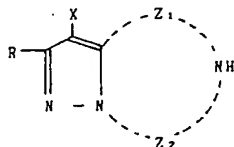
## 1 発明の名称

色素画像の形成方法

## 2 特許請求の範囲

像様露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を下記一般式(I)で示される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の存在下で芳香族第1級アミン系現像主剤を含む現像液で処理することを特徴とする色素画像の形成方法。

一般式(I)



式中、Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> は含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群(結合手を含む)を表し、該 Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> により形成される環は、置換基を有していてもよい。X は水素原子または置換可能な基を表し、R は水素原子または置換基を

表す。但し、R、X 及び該含窒素複素環上の置換基の炭素数総計は12以下とする。

## 3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は色素画像の形成方法に関する。更に詳しくは、高感度でありながら現像かぶりの発生を抑制し、かつ粒状性のよい、硬調な色素画像を得ることができ、更に発色濃度が高く、省銀化できる新規な色素画像の形成方法に関する。

[従来の技術]

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は高い感光性および優れた画質等を有しているため、従来より多用されている。しかし、銀を多量に使用するハロゲン化銀カラー写真感光材料にとって、近年における銀資源の不足とそれによる原材料費の高騰はかなり深刻であり、銀量の節約できる技術の開発が要請されている。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の高感度化や硬調化、更に発色濃度の上昇化技術等があり、その技術の1つとして現像促進剤を用いる方法が知

られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

現像促進剤として著名なポリエチレンオキサイド (PEO) 類は、高感度沃臭化銀乳剤のフェニドン・ハイドロキノン系 (PQ) 系や、メトール・ハイドロキノン (MQ) 系現像主薬による現像を著しく促進し [A. M. Churaeva, Rybnikova: Zh. Nauchn. Prikl. Fot. 6, 139 (1961) 参照]、ガンマ ( $\gamma$ ) は上昇するが、粒状性の改良が不十分である。また現像促進剤として古くから知られるカチオン系界面活性剤やヒドラジン類は感度上昇効果は見られるものの現像かぶりの発生を抑制できない。更に N,N-ジアルキル置換-p-フェニレンジアミン系発色現像主薬に対し、少量のフェニドンやその他同様に酸化還元系の可逆的再生繰返し反応をできる化合物 [G. Van Veele: J. phot. Sci., 20, 94 (1968)] は著しい現像促進効果を示し、ガンマ ( $\gamma$ ) は上昇するが、感度上昇効果はみられず、かつハロゲン化銀カラー写真感光材料中に含有せしめられる用法はできない。

るに必要な非金属原子群 (結合手を含む) を表し、該  $Z_1$  および  $Z_2$  により形成される環は、置換基を有していてもよい。X は水素原子または置換可能な基を表し、R は水素原子または置換基を表す。但し、R、X 及び該含窒素複素環上の置換基の炭素数総計は12以下とする。

本発明者は、他の現像促進剤に比べ、感度上昇効果がみられる上に、現像かぶり上昇が小さく、即ち、現像かぶりの発生を抑制した上で高感度化を達成でき、かつ粒状性が向上し、硬調な色素画像を形成でき、更に発色濃度が高く省銀化の要請を満足でき、しかも感光材料中にも、現像液中にも用いる得る新規な現像促進剤を見出し本発明に至ったものである。

〔作用〕

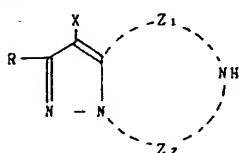
本発明の効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、前記一般式 (I) で示される新規な現像促進剤が総炭素数又は、分子量の減少を以って、一定以上の拡散性を付与されたとき現像に際し、直接ハロゲン化銀に作用して、かぶらせるも

そこで本発明は、高感度でありながら現像かぶりの発生を抑制し、かつ粒状性のよい、硬調な色素画像を得ることができ、更に発色濃度が高く、省銀化でき、しかも用法が限定されない新規な色素画像の形成方法を提供することを目的とする。

〔問題を解決するための手段〕

上記目的を達成する本発明の色素画像の形成方法は、像様露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を下記一般式 (I) で示される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の存在下で芳香族第1級アミン系現像主薬を含む現像液で処理することとを特徴とする。

一般式 (I)



式中、 $Z_1$  および  $Z_2$  は含窒素複素環を形成す

のであり、かつ露光部及び未露光部に対する選択性が良好であるためと思われる。

以下、本発明について詳述する。

先ず、前記一般式 (I) で示される本発明の化合物 (以下、単に本発明の化合物という) について説明する。

一般式 (I) において、R は水素原子又は置換基を示し、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。X は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子を介して結合可能な基を表す。

更に詳しくは、上記ハロゲン原子としては例えば塩素原子、臭素原子等、アルキル基としては例



例えばメチル基、プロピル基、イソブチル基、トリフルオロメチル基等、アリール基としては例えばフェニル基、4-イソブチルフェニル基等、ヘテロ環基としては例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジル基、2-ベンジチアゾリル基等、アルコキシ基としては例えばメトキシ基、エチキシ基、2-メトキシ基、2-メタンスルホニルメトキシ基等、アリールオキシ基としては例えばフェノキシ基、2-メチルフェキシ基、4-イソブチルフェノキシ基等、アシルアミノ基としては例えばアセトアミド基、ベンゾアミド基等、アニリノ基としては例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、N-アセチルアニリノ基等、ウレイド基としては例えばフェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基等、スルファモイルアミノ基としては例えばN,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-プロピルスルファモイルアミノ基等、アルキルチオ基としては例えばメチルチオ基、オクチルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基等、アリール

キシカルボニル基等また酸素原子で連結する基としては例えばアセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、 $\alpha$ -ナフトキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチル基、2-フェノキシエトキシ基、2-ベンジチアゾリルオキシ基等、窒素原子で連結する基としては例えばアミノ基、アセチル基、ベンゼンスルホンアミド基、N-エチルスルホンアミド基、ペンタフルオロブタンアミド基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゾアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N,N-ジエチルスルファモイルアミノ基、1-ピペリジル基、5,5-ジメチル-2,4-ジオキソ-3-オキサゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ベンズイミダゾリル基等、イオウ原子で連結する基としては

チオ基としては例えばフェニルチオ基、2-ブトキシ-5-メチルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基等、アルコキシカルボニルアミノ基としては例えばメトキシカルボニルアミノ基等、スルホンアミド基としては例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、2-メトキシ-5-イソブチルベンゼンスルホンアミド基等、カルバモイル基としては例えばN-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-メチル-N-ブチルカルバミル基等、スルファモイル基としては例えばN-エチルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基等、スルホニル基としては例えばメタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等、アルコキシカルボニル基としては例えばメトキシカルボニル基、ブチルカルボニル基等が挙げられる。

前記Xにおけるハロゲン原子としては例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基としては例えばメト

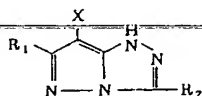
例えばスルホ基、フェニルチオ基、ベンゼンスルホニル基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシフェニルチオ基、4-メタンスルホニルフェニルチオ基、4-エチルスルホンアミドフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基等が挙げられる。

またZ<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>により形成される含窒素複素環としては、イミダゾール環、ピラゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、テトラゾール環、ピリミジン環またはトリアジン環等が挙げられ、前記環を有してもよい置換基としては前記Rについて述べたものが挙げられる。

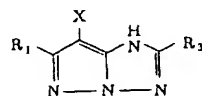
以下余白

一般式(I)で表されるものは更に具体的には、例えば下記一般式(II)~(X)により表される。

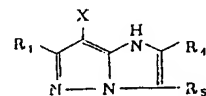
一般式(II)



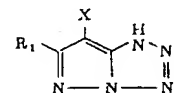
一般式(III)



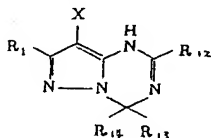
一般式(IV)



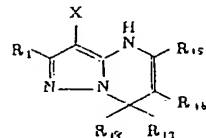
一般式(V)



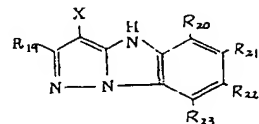
一般式(VI)



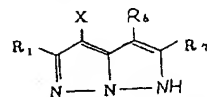
一般式(VII)



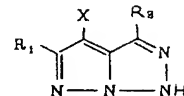
一般式(VIII)



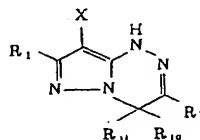
一般式(IX)



一般式(X)



一般式(XI)



前記一般式(II)~(XI)において  $R_1 \sim R_{22}$  及び  $X$  は前記  $R$  及び  $X$  と各々同義である。

前記一般式(II)~(XI)で表される化合物の中でも好ましいものは、一般式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)で表される化合物であり、更に好ましいものは、一般式(II)、(III)、(VI)、(V)で表示される化合物であり、特に好ましいものは一般式(II)で表される化合物である。

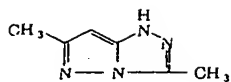
又、一般式(I)~(XI)における複素環上の置換基  $X$  についていえば、 $X$  が水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子によって複素環に直結する場合が好ましく、更に好ましいのは  $X$  が水素原子である場合である。

本発明の効果を得るための  $R$ 、 $R_1 \sim R_{22}$ 、 $X$  及び該含窒素複素環上の置換基の炭素数総計は6以下が好ましく、更に好ましくは3以下の場合である。

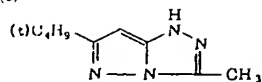
以下、本発明の化合物の代表的具体例を上げるが、本発明の化合物はこれらに限定されない。

〔例示化合物〕

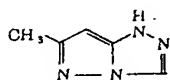
(1)



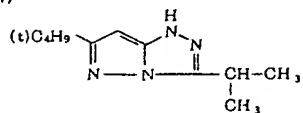
(6)



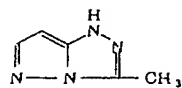
(2)



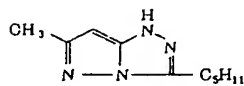
(7)



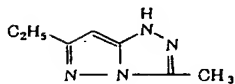
(3)



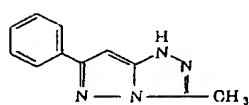
(8)



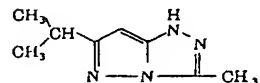
(4)



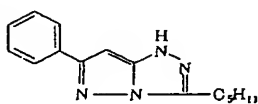
(9)



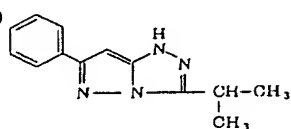
(5)



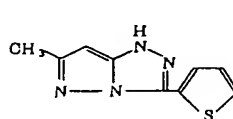
(10)



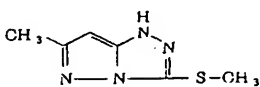
(11)



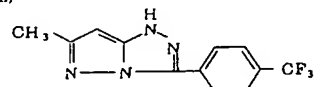
(12)



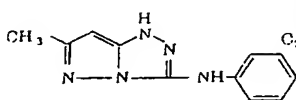
(12)



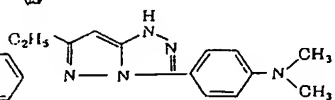
(13)



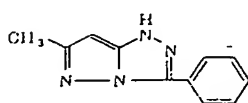
(13)



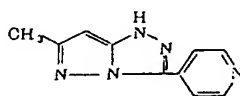
(14)



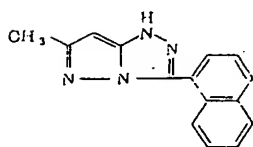
(14)



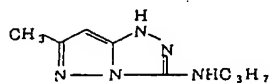
(15)

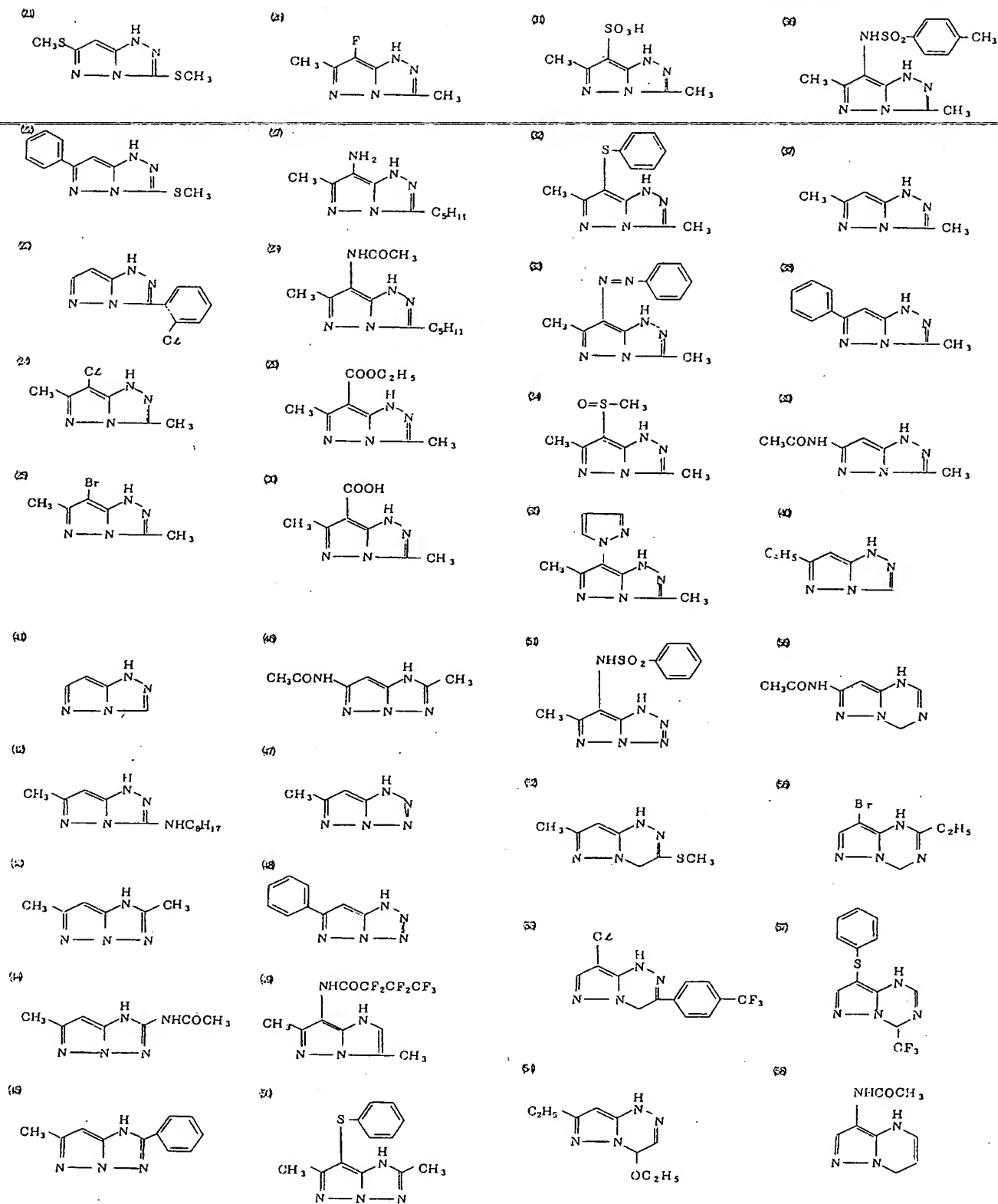


(15)

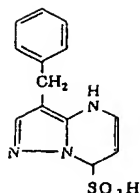


(16)

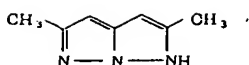




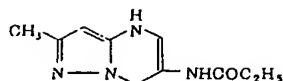
59



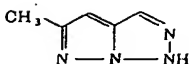
60



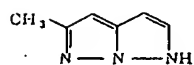
61



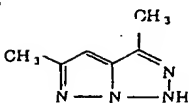
62



63



64



色現像主薬酸化物と反応して生成される色素濃度をもって発色濃度を上げる効果を狙うものではなく、例えばイエローカプラーと共に乳剤層中に添加してイエローの発色濃度を上げることができる。即ち、現像促進剤又はかぶらせ剤として用いられるものである。

本発明の化合物は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の支持体面上の感光性ハロゲン化銀乳剤層と同じ側の親水性コロイドを含む任意の層に含有させることができる。かかる層としては、例えば保護層、ハロゲン化銀乳剤を含む感光性層、非感光性中間層、カラー拡散転写法用受像層（酸化剤も含有している）等を挙げることができるが、感光性層中または感光性層と隣接する上および／または下部の親水性コロイド層中に含有させるのが好ましい。

これら本発明の化合物を本発明に係わるハロゲン化銀乳剤その他の写真構成層用塗布液中に含有せしめるには、該本発明の化合物が水可溶性の場合は水溶液として添加してもよく、水混和性で溶

これら本発明の化合物は、米国特許 3,725,067 号、「J.Bailey,J.Chem.Soc.,PerkinI.」(1977), P2047 ~ 2052, 特開昭60-33552号、同59-171956号、同59-162548号等に記載の方法で合成することができる。

本発明の効果を得るために、本発明の化合物は、現像液に含有させて用いる場合には、好ましくは、1g当り  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$  モルでよく、更に好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$  モル添加することが好ましい。

また本発明の化合物はハロゲン化銀カラー写真感光材料中に内蔵させてもよく、この場合ハロゲン化銀1モルに対して好ましくは  $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル、更に好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 1.9 \times 10^{-3}$  モル、最適には  $5 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-3}$  モル使用される。

本発明の効果を得るための添加量からも明らかであるが、本発明の化合物はその添加量がカプラーの通常一般的に用いられる添加量よりも少ない範囲で好ましく用いられ、その化合物自体が発

媒可溶性の場合には、水混和性溶媒溶液として添加してもよく、アルカリ可溶性である場合には、アルカリ性溶液として添加してもよく、油性である場合には、例えば米国特許第2,322,027号、同第2,801,170号、同第2,801,171号、同第2,72,191号及び同第2,304,940号各明細書に記載の方法に従って本発明の化合物を高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀乳剤等に添加するのが好ましい。このとき必要に応じて他のハイドロキノン誘導体、紫外線吸収剤、褪色防止剤等を併用してもさしつかえない。また2種以上の本発明の化合物を混合して用いてもさしつかえない。さらに本発明において好ましい本発明の化合物の添加方法を詳述するならば、1種または2種以上の本発明の化合物を必要に応じて他のカプラー、ハイドロキノン誘導体、褪色防止剤や紫外線吸収剤等と共に有機酸アミド類、カルバメート類、エステル類、ケトン類、尿素誘導体、エーテル類、炭化水素類等、特にジ-n-ブチルフタレート、トリ-

クレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジ-イソオクチルアゼレート、ジ-n-ブチルセバケート、トリ-n-ヘキシルホスフェート、N、N'-ジエチルラウリルアミド、n-ペンタデシルフェニルエーテル、ジ-オクチルフタレート、n-ノニルフェノール、3-ペンタデシルフェニルエチルエーテル、2,5-ジ-sec-アミルフェニルブチルエーテル、モノフェニル-ジ-n-クロロフェニルホスフェートあるいはフッ素パラフィン等の高沸点溶媒、および/または酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、シクロヘキサノール、ジエチレングリコールモノアセテート、ニトロメタン、四塩化炭素、クロロホルム、シクロヘキサントetraヒドロフラン、メチルアルコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、メチルエチルケトン等の低沸点溶媒に溶解し、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルナフタレンスルホン酸の如きアニオン系界面活性剤および/またはソルビタンセ

アミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のようなモノマーのホモポリマー、コポリマーおよびターポリマーである。

一方、本発明の化合物を現像液中に添加する場合にも前述の方法を用いることができる。

近年においては、高感度であって、粒状性、鮮鋭性及び色再現性が良好であるハロゲン化銀カラー写真感光材料が望まれているが、本発明は、このような高感度なハロゲン化銀カラー写真感光材料に適用しても有効であり、むしろ、より効果的である。

高感度化等を図るための層構成としては、次のようなものが知られている。例えば支持体上に順次塗設された赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層の各感光性ハロゲン化銀乳剤層の前記順層構成において、一部又は全部の感光性ハロゲン化銀乳剤層について、実質的に同一感光性層を、互いに実質的に同じ色相に発色する耐塩酸性カプラーを含む高感度ハロゲン化銀乳剤層(以下、高感度乳

スキオレイン酸エステルおよびソルビタンモノラウリル酸エステルの如きノニオン系界面活性剤および/またはゼラチン等の親水性バインダーを含む水溶液と混合し、高速回転ミキサー、コロイドミルまたは超音波分散装置等で乳化分散し、ハロゲン化銀乳剤等に添加される。

この他、上記本発明の化合物はラテックス分散法を用いて分散してもよい。ラテックス分散法およびその効果は、特開昭49-74538号、同51-59943号、同54-32552号各公報やリサーチ・ディスクロージャー1976年8月、No.14850、77~79頁に記載されている。

適当なラテックスは、例えばスチレン、アクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、3-(メタクリロイルオキシ)プロパン-1-スルホン酸ナトリウム塩、N-イソプロピルアクリルアミド、N-(2-(2-メチル-4-オキソペンチル))アクリル

剤層という)と低感度ハロゲン化銀乳剤層(以下、低感度乳剤層という)とに分離して、これを隣接して重層する層構成がある。なお、以下この層構成を高感度順層構成という。

一方、高感度を達成する逆層構成として次の技術が知られている。

- [A] 先ず、特開昭51-49027号には、
- (a) 支持体側から順に赤感性ハロゲン化銀乳剤層及び緑感性ハロゲン化銀乳剤層の各低感度乳剤層(RG低感度層ユニット)を塗設し、
  - (b) 該RG低感度層ユニット上に、支持体側から順に赤感性ハロゲン化銀乳剤層及び緑感性ハロゲン化銀乳剤層の各高感度乳剤層(RG高感度層ユニット)を塗設し、
  - (c) 該RG高感度層ユニット上に、順層構成の如く青感性ハロゲン化銀乳剤層の高感度及び低感度乳剤層(B高感度層ユニット)を塗設した構成、

が記載されており、

[B] また、特開昭53-97424号には、

前記〔A〕構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、R G 低感度層ユニットの赤感性ハロゲン化銀乳剤層及び緑感性ハロゲン化銀乳剤層の各々を中感度と低感度に分離して塗設する構成、

が記載されており、

〔C〕更に、本出願人による特開昭58-52115号には、R G B 低感度層ユニットとR G B 高感度層ユニットとが順次支持体上に塗設された構成、

が記載されている。

これら〔A〕、〔B〕及び〔C〕構成（以下、高感度逆層構成という）のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、いずれも高感度の緑感性ハロゲン化銀乳剤層と該高感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層よりも低い感度の緑感性ハロゲン化銀乳剤層との間に、少なくとも高感度の赤感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、高感度かつ高画質という目的を達成する有効な手段である。

本発明は、上記高感度順層構成及び高感度逆層

硫黄増感剤例えばアリルチオカルバミド、チオ尿素、シスチン等の硫黄増感剤；セレン増感剤；還元増感剤例えば第1スズ塩、二酸化チオ尿素、ポリアミン等；貴金属増感剤例えば金増感剤、具体的にはカリウムオーリチオシアネート、カリウムクロロオーレート、2-オーロチオ-3-メチルベンジチアゾリウムクロライド等あるいは例えばルテニウム、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム等の水溶性塩の増感剤、具体的にはアンモニウムクロロパラデート、カリウムクロロブラチネートおよびナトリウムクロロパラデート（これらの或る種のものは量の大小によって増感剤あるいはカブリ抑制剤等として作用する。）等により単独であるいは適宜併用（例えば金増感剤と硫黄増感剤の併用、金増感剤とセレン増感剤との併用等）して化学的に増感されてもよい。

本発明に係わるハロゲン化銀乳剤は、含硫黄化合物を添加して化学熟成し、この化学熟成する前、熟成中、又は熟成後、少なくとも1種のヒドロキシテトラザインデンおよびメルカプト基を有

構成のいずれのハロゲン化銀カラー写真感光材料に適用しても有効であり、むしろ、より効果的である。

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、従来から知られている酸性法、中性法またはアンモニア法等のいずれの調製法により得られたものでもよい。

また例えば種粒子を酸性法でつくり、更に、成長速度の速いアンモニア法により成長させ、所定の大きさまで成長させる方法でもよい。ハロゲン化銀粒子を成長させる場合に反応釜内のpH、pAg等をコントロールし、例えば特開昭54-48521号に記載されているようなハロゲン化銀粒子の成長速度に見合った量の銀イオンとハライドイオンを逐次同時に注入混合することが好ましい。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子の調製は以上のようにして行われる。該ハロゲン化銀粒子を含有する組成物を本明細書ではハロゲン化銀乳剤という。

これらのハロゲン化銀乳剤は、活性ゼラチン；

する含窒素ヘテロ環化合物の少なくとも1種を含有せしめてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀は、各々所望の感光波長域に感光性を付与するために、適当な増感色素をハロゲン化銀1モルに対して $5 \times 10^{-6}$ ～ $3 \times 10^{-3}$ モル添加して光学増感することができ、増感色素としては種々のものを用いることができ、また各々増感色素を1種又は2種以上組合せて用いることができる。本発明において有利に使用される増感色素としては例えば次の如きものを挙げることができる。

即ち、青感性ハロゲン化銀乳剤層に用いられる増感色素としては、例えば西独特許929,080号、米国特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,658,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号等に記載されたものを挙げることができる。また緑感光性ハロゲン化銀乳剤に用

いられる増感色素としては、例えば米国特許 1,339,201号、同 2,072,308号、同 2,739,149号、同 2,945,763号、英国特許505,979号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または

複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げることができる。さらに、赤感性ハロゲン化銀乳剤に用いられる増感色素としては、例えば米国特許 2,269,234号、同 2,270,378号、同 2,442,710号、同 2,454,629号、同 2,776,280号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素を緑感性ハロゲン化銀乳剤または赤感性ハロゲン化銀乳剤に有利に用いることができる。

これらの増感色素は単独で用いてもよく、またこれらを組合せて用いてもよい。

本発明の写真感光材料は必要に応じてシアニン

9号、特開昭50-33220号、同50-38526号、同51-107127号、同51-115820号、同51-135528号、同52-104916号、同52-104917号等が挙げられる。

さらにベンゾオキサゾロカルボシアニン（オキサ・カルボシアニン）と他のカルボシアニンとの組合せに関するものとしては例えば特公昭44-32753号、同46-11627号、特開昭57-1483号、メロシアニンに関するものとしては例えば特公昭48-38408号、同48-41204号、同50-40662号、特開昭56-25728号、同58-10753号、同58-91445号、同59-116645号、同50-33828号等が挙げられる。

又、チアカルボシアニンと他のカルボシアニンとの組合せに関するものとしては例えば特公昭43-4932号、同43-4933号、同45-26470号、同46-18107号、同47-8741号、特開昭59-114533号等が

或はメロシアニン色素の単用又は組合せによる分光増感法にて所望の波長域に光学増感がなされていてもよい。

特に好ましい分光増感法としては代表的なものは例えば、ベンゾイミダゾロカルボシアニンとベンゾオキサゾロカルボシアニンとの組合せに関する特公昭43-4936号、同43-22884号、同45-18433号、同47-37443号、同48-28293号、同49-6209号、同53-12375号、特開昭52-23931号、同52-51932号、同54-80118号、同58-153926号、同59-116646号、同59-116647号等に記載の方法が挙げられる。

又、ベンゾイミダゾール核を有したカルボシアニンと他のシアニン或はメロシアニンとの組合せに関するものとしては例えば特公昭45-25831号、同47-11114号、同47-25379号、同48-38406号、同48-38407号、同54-34535号、同55-156

り、さらにゼロメチン又はジメチンメロシアニン、モノメチン又はトリメチンシアニン及びスチリール染料を用いる特公昭49-6207号に記載の方法を有利に用いることができる。

これらの増感色素を本発明に係るハロゲン化銀乳剤に添加するには予め色素溶液として例えばメチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルフォルムアミド、或は特公昭50-40659号記載のフッ素化アルコール等の親水性有機溶媒に溶解して用いられる。

添加の時期はハロゲン化銀乳剤の化学熟成開始時、熟成中、熟成終了時の任意の時期でよく、場合によっては乳剤塗布直前の工程に添加してもよい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で、水溶性染料を含有してもよい。このような染料にはオキソノール染料、ヘミオキソノール染料、メロシアニン染料及びアゾ染料が包含され



る。中でもオキシノール染料、ヘミオキシノール染料及びメロツアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英国特許584,609号、同1,277,429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同49-129537号、同52-108115号、同59-25845号、米国特許2,274,782号、同2,533,472号、同2,956,879号、同3,125,448号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号、同4,071,312号、同4,070,352号に記載されている。

これら水溶性染料はモルダント化して固定した方が、効果的である。モルダント化に関する技術については、米国特許2,328,057号、同2,882,156号、同3,740,228号、特公昭49-15820号、同59-33899号等の記載を参照できる。

次に本発明に好ましく用いられるD I R化合物について説明する。

したときに、母核は色素あるいは無色の化合物を形成し、一方、離脱したタイミング基が分子内求核置換反応あるいは脱離反応によって現像抑制剤を放出する化合物である所謂タイミングD I R化合物も本発明に含まれる。

また特開昭58-160954号、同58-162949号に記載されている発色現像主剤の醜化体と反応したときに、完全に拡散性の色素を生成するカプラー母核に上記の如きタイミング基が結合しているタイミングD I R化合物をも含むものである。

以下に、D I R化合物の代表的具体例を記載するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

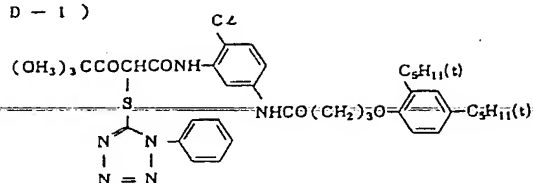
以下余白

本発明に使用できるD I R化合物の代表的なものとしては、活性点から離脱したときに現像抑制作用を有する化合物を形成し得る基をカプラーの活性点に導入せしめたD I Rカプラーがあり、例えば英国特許935,454号、米国特許3,227,554号、同4,095,984号、同4,149,886号特開昭57-151944号等に記載されている。上記のD I Rカプラーは、発色現像主剤の醜化体とカブリング反応した際に、カプラー母核は色素を形成し、一方、現像抑制剤を放出する性質を有する。また本発明では米国特許3,652,345号、同3,928,041号、同3,958,993号、同3,961,959号、同4,052,213号、特開昭53-110529号、同54-13333号、同55-161237号等に記載されているような発色現像主剤の醜化体とカブリング反応したときに、現像抑制剤を放出するが、色素は形成しない化合物も含まれる。

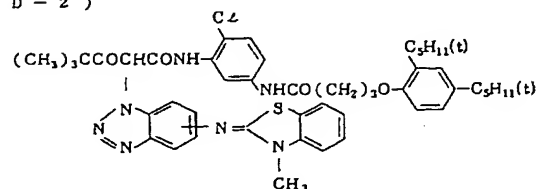
さらにまた、特開昭54-145135号、同56-114946号及び同57-154234号に記載のある如き発色現像主剤の醜化体と反応

( 例示化合物 )

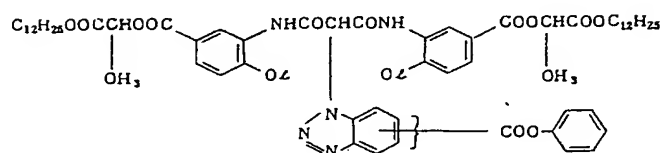
( D - 1 )



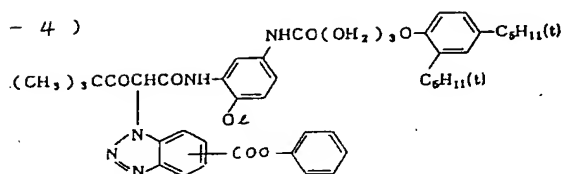
( D - 2 )



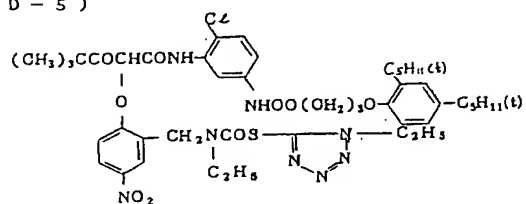
( D - 3 )



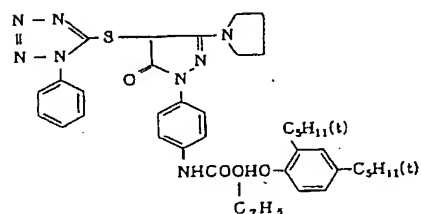
( D - 4 )



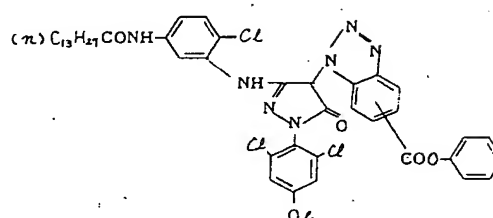
( D - 5 )



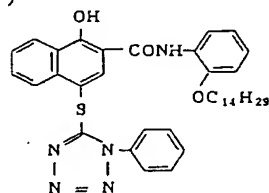
( D - 6 )



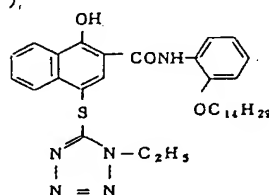
( D - 7 )

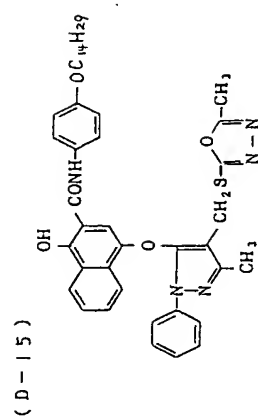
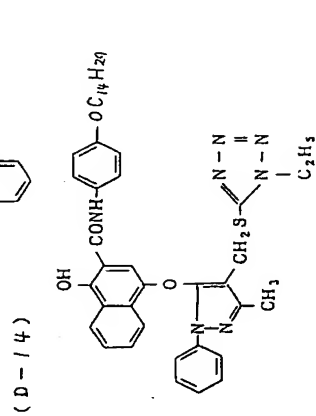
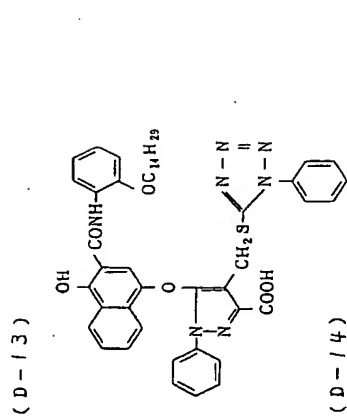
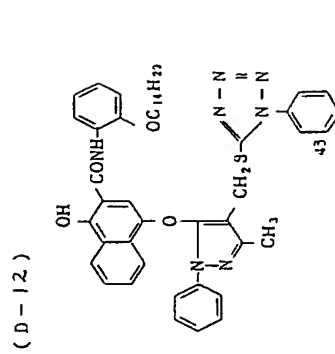
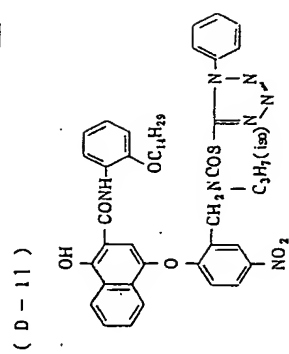
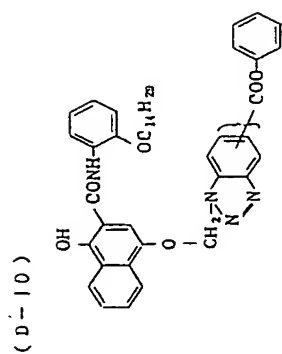


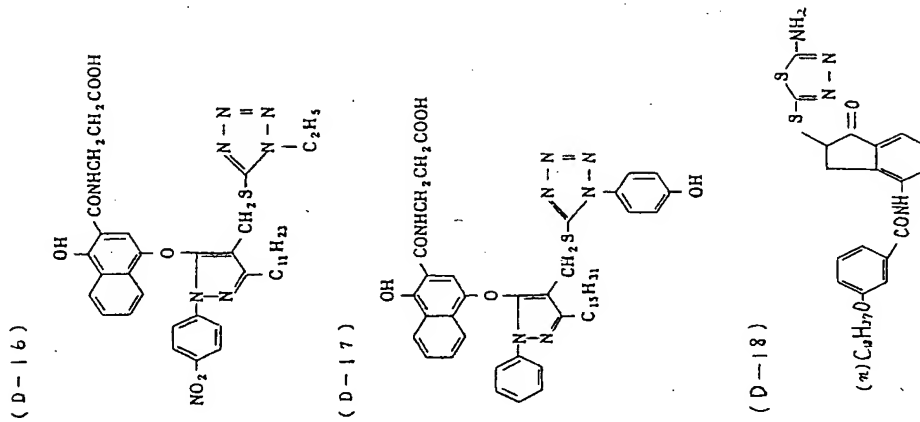
( D - 8 )



( D - 9 )







これらの本発明に好ましく用いられるD I R化合物は、写真構成層のいずれに含有せしめてもよいが、感光性ハロゲン化銀乳剤層に添加するのが好ましい。また、本発明の化合物を含む感光性層に用いることも好ましいことである。かかるD I R化合物は同一層に2種以上含んでもよい。また同じD I R化合物を異なる2つの以上の層に含んでもよい。

これらのD I R化合物は、一般に乳剤層中の銀1モル当り $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ モルを用いる。

これらの本発明に好ましく用いられるD I R化合物等を本発明に係わるハロゲン化銀乳剤、その他写真構成層塗布液中に含有せしめるには、前記本発明の化合物の添加法を参照できる。

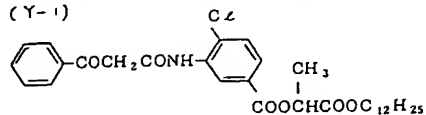
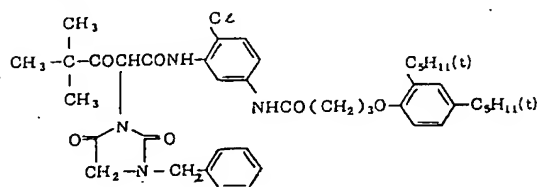
以下余白

本発明の感光材料を構成する感光性乳剤層には、それぞれ対応する発色カブラーを含有せしめることができる。

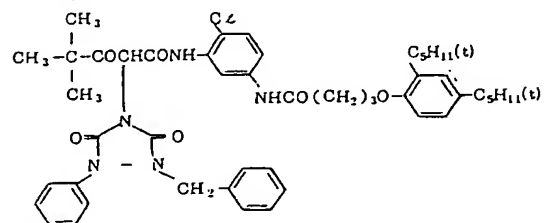
本発明の青感性感光性層には、黄色色素を形成するカブラーが含有されることが概して好ましく、該黄色発色カブラーとしては、公知の開環ケトメチレン系カブラーを用いることができる。これらのうちベンゾイルアセトアニリド系およびビバロイルアセトアニリド系化合物を有利に用いることができる。

黄色発色カブラーの具体例は、特開昭47-26133号、同48-29432号、同50-87650号、同51-17438号、同51-102636号、特公昭45-19956号、米国特許2,875,057号、同3,408,194号、同

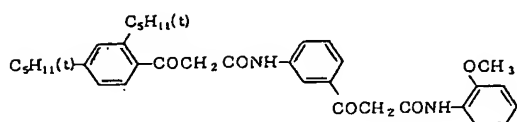
(Y-1)


$$(Y - x)$$


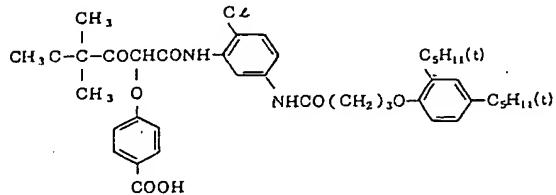
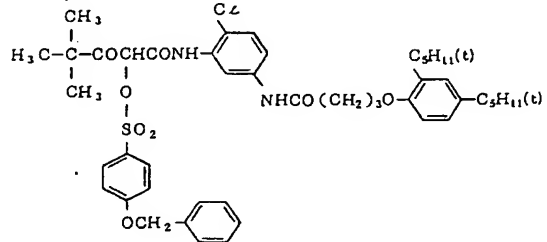
(Y-3)



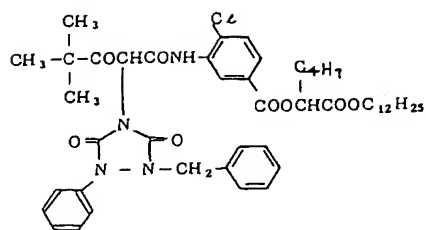
(X-7)



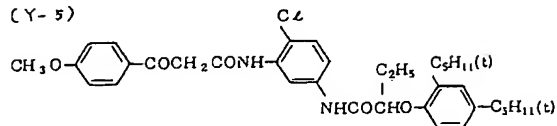
(Y-8)

 $(Y-9)$ 

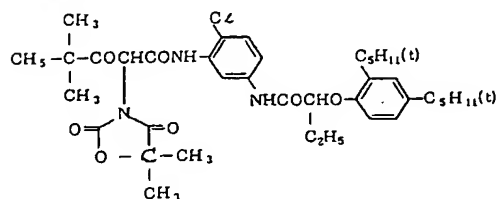
(Y-4)



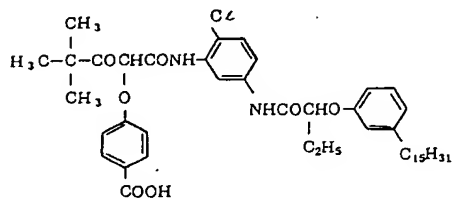
(Y-5)



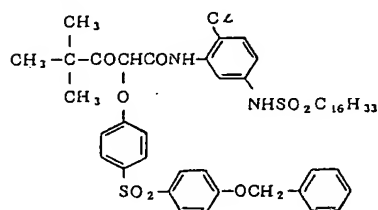
(Y-6)



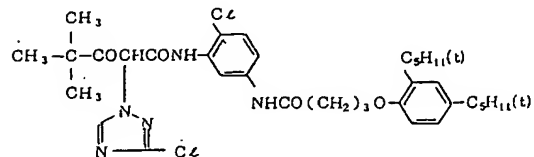
(Y-10) .



(Y-11)



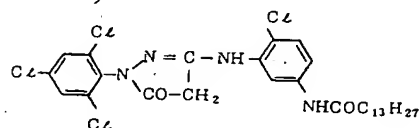
(Y - 12)



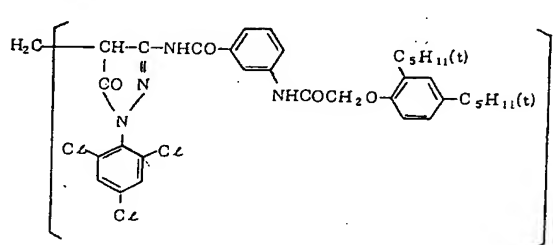
本発明の感光材料に用いられるマゼンタ発色カ  
ブラーとしては、ピラゾロン系化合物、インダゾ  
ロン系化合物、シアノアセチル化合物、ピラゾ  
ロ-リ-アゾ-ル化合物などを用いることができ、特  
にピラゾロン系化合物は有利である。

用い得るマゼンタ発色カブラーの具体例は、特  
開昭49-111631号、特公昭48-279  
30号、特開昭56-29236号、米国特許2,  
600,788号、同3,062,653号、同3,40  
8,194号、同3,519,429号、特開昭57-  
94752号及びリサーチ・ディスクロージャ  
ー12443等に記載のものがある。

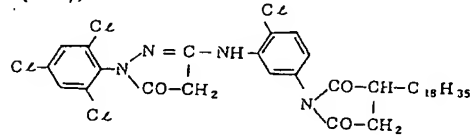
特に好ましいカプラーは下記である。

 $(M-1)$ 

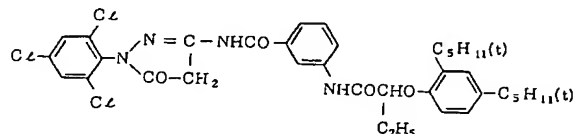
(M-6)



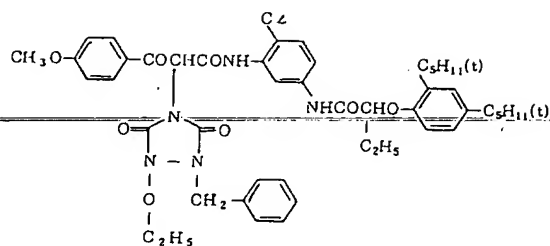
(M-7)



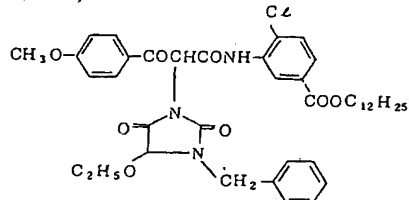
(M-P)



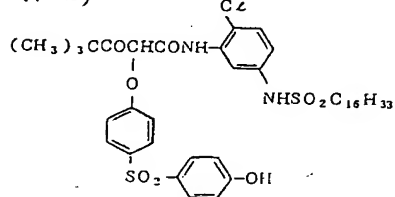
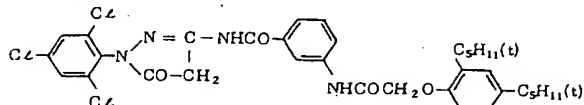
(Y-13)



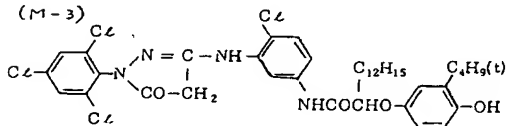
(Y-14)



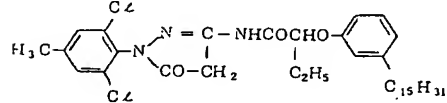
(Y-15)

 $(M - z)$ 

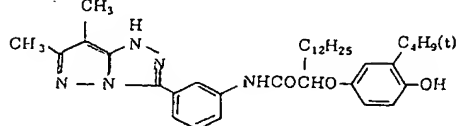
(M-3)



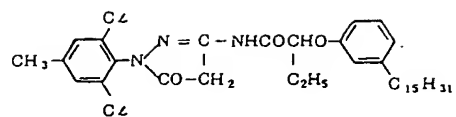
(M-4)



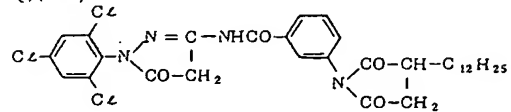
(M-5)



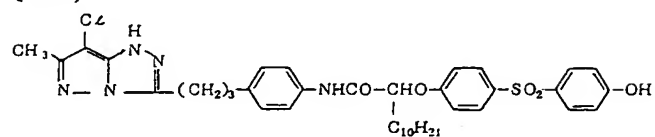
(M-9)



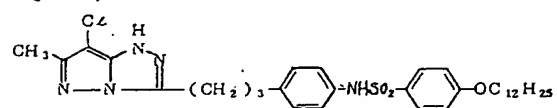
(M-10)



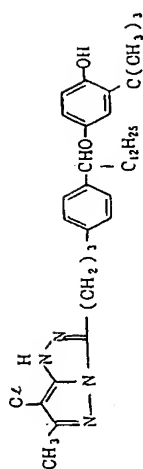
(M-11)



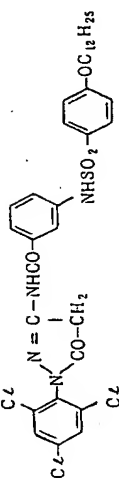
(M-12)



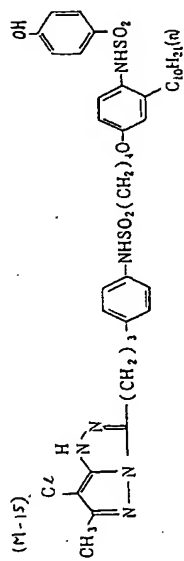
(M-13)



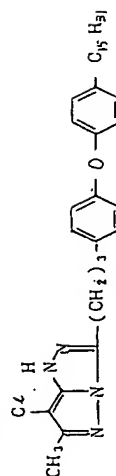
(M-14)

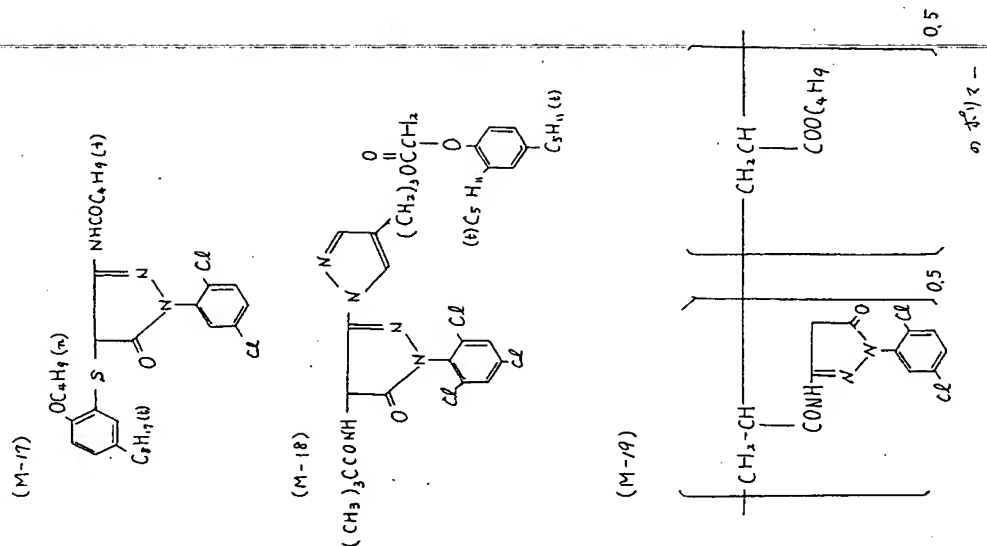


(M-15)



(M-16)

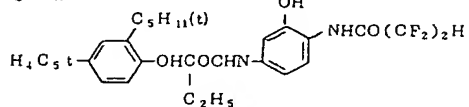




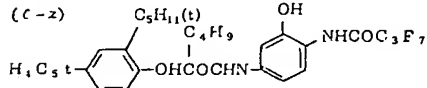
本発明の感光材料に用いられるシアン発色カブラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。

その具体例は、米園特許2,423,730号、同2,474,293号、同2,895,826号、特開昭50-117422号等に記載されたものがある。特に好ましいカブラーは下記である。

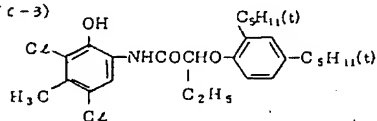
(C-1)



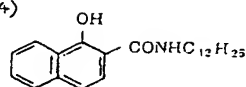
(C-2)



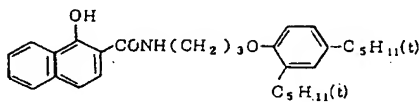
(C-3)



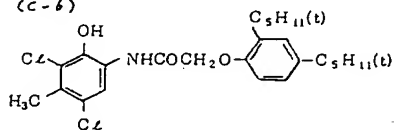
(C-4)



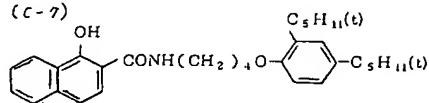
(C-5)



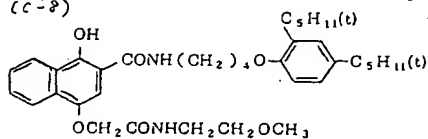
(C-6)



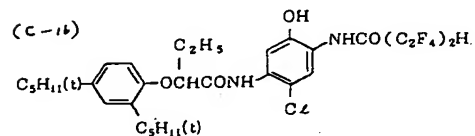
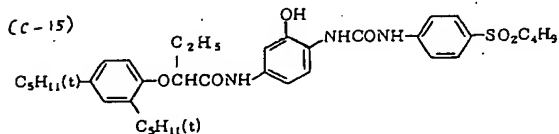
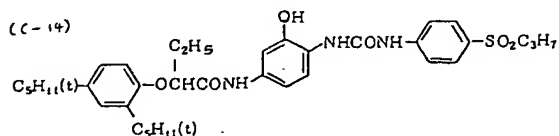
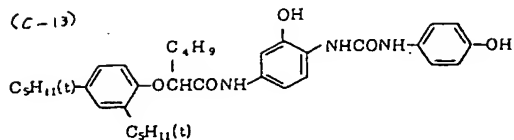
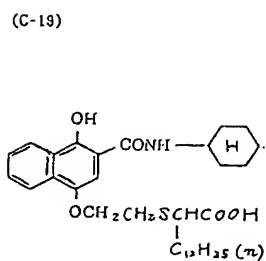
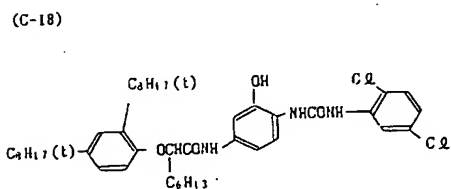
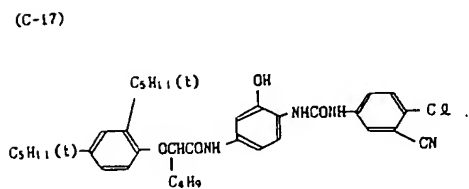
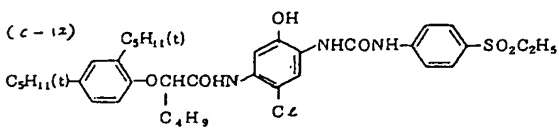
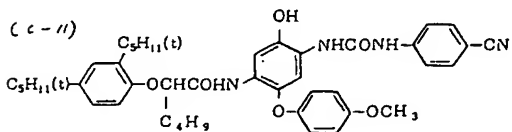
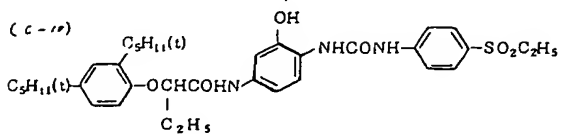
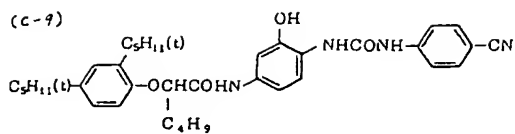
(C-7)



(C-8)

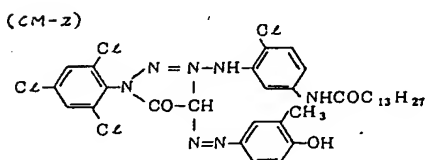
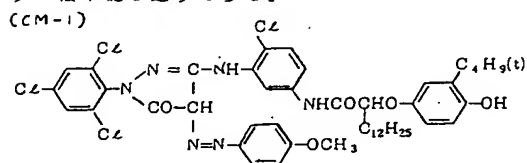




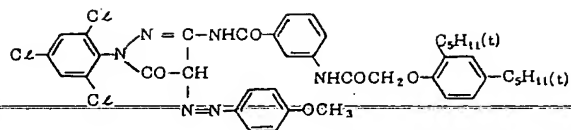


本発明の線感性乳剤層には通常のカラー  
ドマゼンタカプラーを併用することができる。カラー  
ドマゼンタカプラーとしては、米国特許 2,80  
1,171号、同 3,519,429号および特公昭48  
-27930号等に記載のものを用い得る。

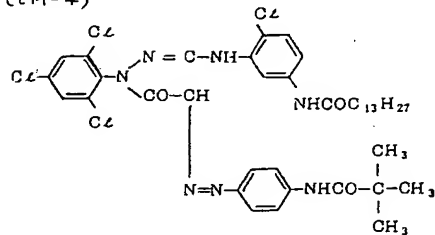
特に好ましく用いられるカラードマゼンタカプ  
ラーは下記の通りである。



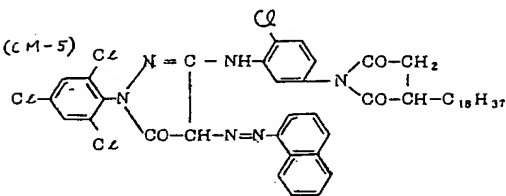
(CM-3)



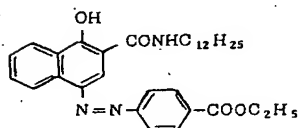
(CM-4)



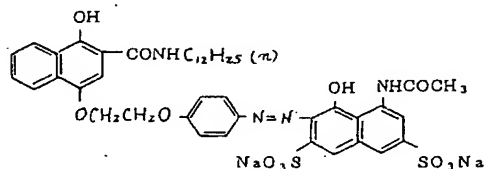
(CM-5)



(CC-3)



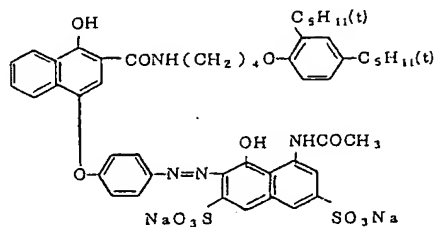
(CC-4)



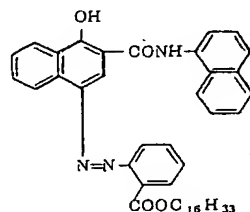
また、本発明の赤感性乳剤層には通常のカラー  
ドシアノカブラーを用いることができる。カラー  
ドシアノカブラーとしては、特公昭55-324  
61号、英特許1,084,480号等に記載の  
ものが使用できる。

特に好ましいカラードシアノカブラーとしては、  
下記のものが挙げられる。

(CC-1)



(CC-2)



本発明のハロゲン化銀乳剤層、その他の写真構  
成層中には前記の如き非拡散性D I R化合物の他  
にも、現像主薬の酸化体と反応して適度に滲む拡  
散性色素を生成する非拡散性カブラー、ポリマー  
カブラー等のカブラーを併用してもよい。非拡散  
性D I R化合物、現像主薬の酸化体と反応して適  
度に滲む拡散性色素を生成する非拡散性カブラー  
については特願昭和59-193611号の記載  
を、またポリマーカブラーについては特願昭59  
-172151号の記載を各々参照できる。各層  
に用いるカブラーの合計使用量は、各カブラー個  
々の発色性に応じて最高濃度が異なるから適宜選  
択すればよいが、ハロゲン化銀1モル当り0.01~  
0.30モル程度使用することが好ましい。

これらカブラー等を本発明に係わるハロゲン化  
銀乳剤その他の写真構成層用塗布液中に含有せし  
めるには、前記本発明の化合物を写真構成層中に  
含有せしめる方法についての記載を参照でき  
る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には他に各種の写真用添加剤を含有せしめることができる。例えば特開昭46-2128号、米国特許2,728,659号に記載の色汚染防止剤や、リサーチ・ディスクロージャー誌17643号に記載されているカブリ防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、色汚染防止剤、色画像褪色防止剤、帯電防止剤、硬膜剤、界面活性剤、可塑剤、湿潤剤等を用いることができる。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、乳剤を調整するために用いられる親水性コロイドには、ゼラチン、誘導体ゼラチン、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース誘導体、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリルアミド等の単一あるいは共重合体の合成親水性高分子等の任意のものが包含される。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の支

持体としては、例えばバライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、反射層を併設した若しくは反射体を併用する透明支持体、又はガラス板、セルロースアセテート、セルロースナイトレート又はポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルムの如き透明支持体等があり、これらの支持体は感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

本発明において用いられる乳剤層及びその他の構成層の塗設には、ディッピング塗布、エアードクター塗布、カーテン塗布、ホッパー塗布等種々の塗布方法を用いることができる。また米国特許2,761,791号、同2,941,898号に記載の方法による2層以上の同時塗布法を用いることもできる。

本発明に係わる写真感光材料の処理方法については、前記の他には特に制限はなく、あらゆる処理方法が適用できる。例えば、その代表的なものとしては、発色現像後、漂白定着処理を行い必要

ならさらに水洗および／または安定処理を行う方法、発色現像後、漂白と定着を分離して行い、必要に応じさらに水洗および／または安定処理を行う方法；あるいは前硬膜、中和、発色現像、停止定着、水洗、漂白、定着、水洗、後硬膜、水洗の順で行う方法、発色現像、水洗、補足発色現像、停止、漂白、定着、水洗、安定の順で行う方法、発色現像によって生じた現像銀をハロゲンেশニブリーチをしたのち、再度発色現像をして生成色濃度を増加させる現像方法等、いずれの方法を用いて処理してもよい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理に用いられる発色現像液は、芳香族第1級アミン系現像主薬を含むものである。そして、該発色現像主薬を含むpHが好ましくは8以上、更に好ましくはpHが9~12のアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としての芳香族第1級アミン系現像主薬は、芳香族環上に第1級アミノ基を持ち露光されたハロゲン化銀を現像する能力のある化合物であり、さらに必要に応じてこのような化合物を形成する前駆体を添加してもよい。

上記発色現像主薬としてはp-フェニレンジアミン系のものが代表的であり、次のものが好ましい例として挙げられる。

4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、3-アセトアミド-4-アミノ-N,N-ジメチルアニリン、N-エチル-N-β-(β-(β-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル-3-メチル-4-アミノアニリン、N-エチル-N-β-(β-メトキシエトキシ)エチル-3-メチル-4-アミノアニリンや、これらの塩例えば硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等である。

さらに、例えば特開昭48-64932号、同50-131526号、同51-95849号およびベント等のジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、73巻、3:100-3:125頁(1951年)記載のものも代表的なものとして挙げられる。

これらの芳香族第1級アミノ化合物の使用量は、現像液の活性度をどこに設定するかできるが、活性度を上げるためには使用量を増加してやるのが好ましい。使用量としては0.0002モル/ℓから0.7モル/ℓまでの範囲で用いられる。また目的によって2つ以上の化合物を適宜組合せて使用することができる。例えば3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリンと3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリンと3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン等の組合せ等目的に応じて自由に組合せ使用し得る。

いる。そして上記のアミノポリカルボン酸の代表的な例としては次のものを挙げることができる。

エチレンジアミンテトラ酢酸

ジエチレントリアミンペンタ酢酸

プロピレンジアミンテトラ酢酸

ニトリロトリ酢酸

イミノジ酢酸

エチルエーテルジアミンテトラ酢酸

エチレンジアミンテトラプロピオン酸

エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム塩

ジエチレントリアミンペンタ酢酸ペンタナトリウム塩

ニトリロトリ酢酸ナトリウム塩

漂白液は上記の漂白剤と共に種々の添加剤を含有してもよい。また漂白工程に漂白定着液を用いる場合には、前記漂白剤のほかにハロゲン化銀定着剤を含有する組成の液が適用される。また漂白定着液には更に例えば臭化カリウムの如きハロゲン化合物を含有させてもよい。そして前記の漂白液の場合と同様に、その他の各種の添加剤、例え

本発明において用いられる発色現像液には、更に通常添加されている種々の成分、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ剤、アルカリ金属亜硫酸塩、アルカリ金属亜硫酸水素塩、アルカリ金属チオシアン酸塩、アルカリ金属ハロゲン化物、ベンジルアルコール、水軟化剤、濃厚化剤および現像促進剤等を任意に含有させることもできる。

上記発色現像液に添加される上記以外の添加剤としては、例えば臭化カリウム、臭化アンモニウム等の臭化物、沃化アルカリ、ニトロベンゾイミダゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、5-メチル-ベンゾトリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール等の迅速処理液用化合物を始めとして、ステイン防止剤、スラッジ防止剤、保恒剤、重層効果促進剤、キレート剤等がある。

漂白工程の漂白液もしくは漂白定着液に用いられる漂白剤としては、アミノポリカルボン酸または硫酸、クエン酸等の有機酸で鉄、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものが一般に知られて

ばpH緩衝剤、消泡剤、界面活性剤、保恒剤、キレート剤、安定剤、有機溶媒等を添加、含有させてもよい。

なおハロゲン化銀定着剤としては、例えばチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、またはチオ尿素、チオエーテル等の通常の定着処理に用いられるようなハロゲン化銀と反応して水溶性の銀塩を形成する化合物を挙げるができる。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像、漂白定着(又は漂白、定着)、更に必要に応じて行われる水洗、安定化、乾燥等の各種処理工程の処理温度は迅速処理の見地から30℃以上で行われるのが好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は特開昭58-14834号、同58-105145号、同58-134634号及び同58-18631号並びに特開昭58-2709号及び同59-89288号等に表示されるような水洗代替安定化処理を行ってもよい。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、高感度でありながら現像かぶりの発生を抑制し、かつ粒状性のよい、硬調な色黒画像を得ることができ、更に発色濃度が高く、省銀化できる。しかも本発明の化合物は感光材料中に用いられてもよいし、現像液中に用いられてもよいし、両方に用いられてもよいので、用法に制限がない等の利点がある。

## 〔実施例〕

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

以下の全ての実施例において、ハロゲン化銀カラー写真感光材料中の添加量は 1m<sup>2</sup> 当りのものを示す。また、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀に換算して示した。

## 〔試料No.1の作成〕

下引加工したセルローストリアセテートフィルムから成る透明支持体上に、AgI 8 モル%を含むAgBrI からなる乳剤を青感性に色増感した1.8gの乳剤と、0.40gのイエローカブラーの例示化合物

-8-アセトアミド-3,6-ジスルホ-2-ナフチルアゾフェノキシ)-N-[8-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブチル]-2-ナフアミド・ジナトリウム(CC-1という)、0.015gの1-ヒドロキシ-2-[8-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)-*n*-ブチル]ナフトアミド、0.07gの4-オクタデシルスクシンイミド-2-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)-1-インダノン(D-1という)を0.65gのTCPに溶解し、1.85gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物を含有している赤感性ハロゲン化銀乳剤層の低感度層。

層2：赤感性ハロゲン化銀乳剤層の高感度層(RH-1)

平均粒径 0.8 $\mu$ m、AgI 6モル%を含むAgBrI からなる乳剤を赤感性に色増感したもの1.2gと、層1のシアンカブラー0.21gを0.21gのTCPに溶解し、1.2gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している赤感性ハロゲン化銀乳剤層の高感度層。

層3：中間層(IL)

(Y-4)を0.25gのトリクレジルホスフェート(TCPという)に溶解し、1.9gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有する層を塗設し、試料No.1を作成した(なおゼラチン硬化剤(H-2)や、界面活性剤も含まれている)。

## 〔試料No.2の作成〕

下引加工したセルローストリアセテートフィルム上にハレーション防止層(黒色コロイド銀0.40g及びゼラチン3.0gを含有する)を有する透明支持体上に、下記の各層を順番に塗設することにより試料No.2を作成した。

層1：赤感性ハロゲン化銀乳剤層の低感度層(RL-1)

平均粒径0.42 $\mu$ m、AgI 7モル%を含むAgBrI からなる乳剤(乳剤-I)を赤感性に色増感したもの1.8gと、0.8gの1-ヒドロキシ-4-( $\beta$ -メトキシエチルアミノカルボニルメトキシ)-N-(6-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブチル)-2-ナフアミド、0.075gの1-ヒドロキシ-4-[4-(1-ヒドロキシ

0.8gのゼラチンと、0.07gの2,5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノン(HQ-1という)を溶解した0.04gのジブチルフタレート(DBPという)を含有する中間層。

層4：緑感性ハロゲン化銀乳剤層の低感度層(GL-1)

乳剤Iを緑感性に色増感したもの0.80gと、0.80gのマゼンタカブラー(M-1)、0.02gのカラードマゼンタカブラー(CM-1)、0.01gのDIR化合物(D-1)を溶解した0.95gのTCPを2.2gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している緑感性ハロゲン化銀乳剤層の低感度層。

層5：緑感性ハロゲン化銀乳剤層の高感度層(GH-1)

平均粒径 0.8 $\mu$ m、AgI 6モル%を含むAgBrI からなる乳剤を緑感性に色増感した1.8gの乳剤と、0.20gのマゼンタカブラー(M-1)を0.25gのTCPに溶解し、1.9gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している緑感

性ハロゲン化銀乳剤層の高感度層。

層6：黄色フィルター（YF）

0.15gの黄色コロイド銀と、0.2gの色汚染防止

剤（H-Q-1）を溶解した0.1gのD-B-Pと、1

5gのゼラチンを含有する黄色フィルター層。

層7：青感性ハロゲン化銀乳剤層の低感度層（BL-1）

乳剤Iを青感性に色増感したもの0.2gと、1.5gのα-ピバロイル-α-(1-ベンジル-2-フェニル-3,5-ジオキシイミダゾリジン-4-イル)-2-クロロ-5-[(α-ドデシルオキシカルボニル)エトキシカルボニル]アセトアニライド（Y-1という）を溶解した0.8gのTCPを1.9gのゼラチンを含有水溶液中に乳化分散した分散物を含有している青感性ハロゲン化銀乳剤層の低感度層。

層8：青感性ハロゲン化銀乳剤層の高感度層（BH-1）

平均粒径0.8μm、AgI 2モル%を含むAgBrIからなる乳剤を青感性に色増感した0.9gの乳剤と、1.30gのイエローカプラー（Y-1）を溶解

した0.85gのTCPを1.5gのゼラチンを含有水溶液中に乳化分散した分散物を含有している青感性ハロゲン化銀乳剤層の高感度層。

層9：保護層（P-r-o）

0.23gのゼラチン及びポリメチルメタクロレート粒子（直径2.5μm）及び下記紫外線吸収剤UV-1、UV-2の乳化分散物を含有ゼラチン層。

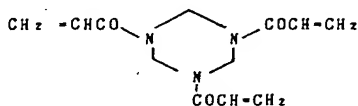
UV-1：2-(2-ベンゾトリアズリル)-4-t-ベンチルフェノール

UV-2：2-[3-シアノ-3-(n-ドデシルアミノカルボニル)アニリデン-1-エチルピロリジン

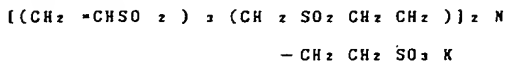
但し、層9のゼラチン液は、中粘度のゼラチンの10%水溶液を後記ゼラチン硬化剤（H-1）を、pH 8.5、63℃で60分間に亘り前処理しておく。

なお上記各層には、上記の組成物の他に後記ゼラチン硬化剤（H-2）や、界面活性剤を添加した。

（H-1）



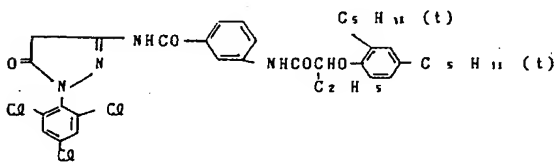
（H-2）



（CM-1）

1-(2,4,8-トリクロロフェニル)-4-(1-ナフチルアゾ)-3-(2-クロロ-5-オクタデセニルスクシンイミドアニリノ)-5-ピラジロン

（M-1）



#### 実施例 1

下記のカラーネガ用発色現像液を基本処方として実験を行った。

〔発色現像液組成〕

炭酸カリウム	30g
炭酸水素ナトリウム	2.5g
亜硫酸カリウム	5.0g
臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	2mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6g
N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-3-メチル-p-フェニレンジアミン硫酸塩	
（発色現像主薬）	4.8g
水酸化カリウム	1.2g

水を加えて1ℓとし、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いて、pH 10.06に調整した。

上記基本処方現像液（現像液Aとする）に、本発明の化合物または比較化合物を下記の通り添加して現像液B～Fを作成し、試料No.1を現像処理した。

試料No.1をKS-7型感光計（小西六写真工業社製）を用いて白色ウェッジ露光を与えた後、現像液A～Fそれぞれを用いて、次の工程に従って発

色現像処理を行った。

処理工程	温度(℃)	時間
発色現像	38	3分15秒
漂白	38	6分30秒
水洗	33	3分
定着	38	6分30秒
水洗	33	4分
安定化	33	2分
乾燥	43~52	

現像液B：現像液Aに本発明の例示化合物(41)を現像液1ℓ当り  $1.0 \times 10^{-4}$  mol 添加する。

現像液C：現像液Aに本発明の例示化合物(2)を現像液1ℓ当り  $1.0 \times 10^{-4}$  mol 添加する。

現像液D：現像液Aに本発明の例示化合物(2)を現像液1ℓ当り  $1 \times 10^{-3}$  mol 添加する。

現像液E：現像液Aに下記の比較化合物-1を現像液1ℓ当り7.2g添加する。

現像液F：現像液Aに下記の比較化合物-2を現像液1ℓ当り  $1.5 \times 10^{-4}$  mol 添加する。

比較化合物-1 ベンジルアルコール

コニダックス(小西六写真工業社製) 7.5g  
水を加えて1ℓとする。

得られたイエロー濃度のセンシトメトリ特性及びRMS測定による粒状性値を表1に示す。

表1

現像液	S*1	かぶり	γ	RMS*2	備考
A	100	0.12	0.42	100	比較例
B	120	0.14	0.46	75	本発明
C	118	0.13	0.48	80	本発明
D	120	0.20	0.49	80	本発明
E	102	0.14	0.43	105	比較例
F	108	0.22	0.38	120	比較例

\*1 Sはかぶり濃度+0.1を与える露光量の逆数により感度を評価した。以下同じ。但し表1にはAを100とした相対値で示す。

\*2 RMSは、アパーチャー径  $5 \times 50 \mu\text{m}$  の濃

比較化合物-2  $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHNHCHO}$

上記処理工程において使用した現像液以外の処理液組成は下記の通りである。

#### [漂白液]

エチレンジアミン四酢酸鉄

アンモニウム塩 100.0g

エチレンジアミン四酢酸2

アンモニウム塩 10.0g

臭化アンモニウム 150.0g

氷酢酸 10.0g

水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH = 8.0に調整する。

#### [定着液]

チオ硫酸アンモニウム 175.0g

無水亜硫酸ナトリウム 8.5g

メタ亜硫酸ナトリウム 2.3g

水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH = 8.0に調整する。

#### [安定液]

ホルマリン(37%水溶液) 1.5g

度の標準偏差の1000倍値で評価した。以下同じ。但し表1には、Aを100とした相対値で示す。

表1から明らかなように比較現像液Aによる処理に比べ、本発明の現像液B、Cによる処理は大きな増感効果が得られ、粒状性も向上しており、かつかぶり上昇が小さく、更にγが大きくなる。但し、現像液Dのように添加量を多くすることは、増感と粒状性の向上は認められるが、かぶりの上昇が大きくなる傾向がある。

一方、比較現像液Fによる処理は、増感が認められるが、粒状性悪化、かぶりの大幅な上昇がみられる。また比較現像液Eによる処理は、増感効果が小さい割に粒状性に悪化がみられる。また、各試料には、マゼンタ色素画像は認められなかった。

#### 実施例 2

試料No.1に下記表2に示す添加剤を添加させること以外は全く同様にして、試料No.3、No.4、No.5、No.6、No.7を作成した。

表 2

試料 No.	添加物	ハロゲン化銀 1 モル 当り (添加量)
3	例示化合物(20)	$1 \times 10^{-3}$ モル
4	例示化合物(4)	$1 \times 10^{-3}$ モル
5	例示化合物(20)	$2 \times 10^{-3}$ モル
6	比較化合物(2)	$1 \times 10^{-3}$ モル
7	比較化合物(3)*1	1.20 g

\*1

比較化合物 - 3 ポリエチレンオキシド (分子  
量約 1000)

現像液 A にて実施例 1 と同様に処理し、評価し  
た結果を表 3 に示す。

幅に対してのかぶり上昇度は小さく、粒状性にも  
顕著な向上が認められる。但し、No.5のように添  
加量を多くすることは実施例 1 と同様、増感と粒  
状性の向上は認められるが、かぶりの上昇が大き  
くなる傾向がある。また、実施例と同様に各試料  
には、マゼンタ色素画像は認められなかった。

## 実施例 3

試料 No.2 の RH-1 層に下記表 4 に示す添加剤  
を含有させることのみ異ならせて、試料 No.7、  
No.8、No.9、No.10、No.11 を作成した。

表 4

試料 No.	添加物	ハロゲン化銀 1 モル 当り (添加量)
7	例示化合物(8)	$1.5 \times 10^{-3}$ モル
8	例示化合物(1)	$1.5 \times 10^{-3}$ モル
9	例示化合物(8)	$2.0 \times 10^{-5}$ モル
10	比較化合物(2)	$1.5 \times 10^{-3}$ モル
11	比較化合物(3)	1.8 g

表 3

試料 No.	S*1	かぶり	$\gamma$	RMS*2	備考
1	100	0.12	0.42	100	比較例
3	130	0.14	0.48	80	本発明
4	135	0.13	0.48	85	本発明
5	132	0.21	0.49	80	本発明
6	105	0.25	0.37	130	比較例
7	102	0.12	0.42	110	比較例

\*1 感度は試料 No.1 の感度を 100 とする相対値  
である。

\*2 RMS 値は試料 No.1 を 100 とする相対値であ  
る。

表 3 から明らかなように、比較の試料 No.7 はほ  
んど増感しないが、粒状性悪化がみられ、また  
試料 No.6 は実施例 1 と同様、増感幅の割にかぶり  
上昇、粒状性悪化が大きいのに比較して、本発明  
の化合物を含む試料 No.3、No.4 及び No.5 は、増感

現像液 A にて実施例 1 と同様に処理し、レッド  
濃度について評価した結果を表 5 に示す。

表 5

試料 No.	S*1	かぶり	$\gamma$	RMS*2	備考
2	100	0.10	0.40	100	比較例
7	140	0.12	0.46	70	本発明
8	150	0.13	0.48	72	本発明
9	143	0.18	0.47	72	本発明
10	107	0.20	0.35	140	比較例
11	103	0.12	0.40	110	比較例

\*1 感度は試料 No.2 の感度を 100 とする相対値  
である。

\*2 RMS 値は試料 No.2 を 100 とする相対値であ  
る。

表 5 から明らかなように、実施例 2 において示  
された結果がフルカラー構成の感光材料において  
も同様に得られることがわかる。



## 手続補正書 (自発)

昭和60年 9月12日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

## 1 事件の表示

昭和60年特許願第168393号

## 2 発明の名称

色素画像の形成方法

## 3 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (127) 小西六写真工業株式会社

## 4 代理人 千160

住 所 東京都新宿区西新宿七丁目10番11号

第2イトービル5階

TEL(03)361-0055(代) FAX361-0103

氏 名 (7321) 弁理士 坂 口 啓 昭

(ほか1名)

## 5 拒絶理由通知の日付 (自発)

## 6 補正により増加する発明の数

## 7 補正の対象

明細書(発明の詳細な説明の欄)

## 8 補正の内容

別紙の通り



からなる乳剤(乳剤-I)を赤感性に色増感したもの1.8gと、0.8gの例示シアンカブラー(C-8)、0.075gの例示カラーシアンカブラー(C-C-1)、0.015gの1-ヒドロキシ-2-[8-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)-*n*-ブチル]ナフトアミド、0.07gの4-オクタデシルスクシンイミド-2-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)-1-インダノン(以下、DIR化合物という)を0.65gのTCPに溶解し、1.85gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物を含有している赤感性ハロゲン化銀乳剤層の低感度層。

層2: 赤感性ハロゲン化銀乳剤層の高感度層(RH-1)

平均粒径  $0.8\mu\text{m}$ 、AgI 5モル%を含むAgBrI

からなる乳剤を赤感性に色増感したもの1.2gと、層1のシアンカブラー0.21gを0.21gのTCPに溶解し、1.2gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している赤感性ハロゲン化銀乳剤層の高感度層。

層3: 中間層(IL)

補正の内容(特願昭60-168393号)

明細書について下記の通り補正する。

1 第78頁第1行~第83頁最下行を下記の通り補正する。

## 記

(Y-4)を0.25gのトリクレジルホスフェート(TCPという)に溶解し、1.9gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有する層を塗設し、試料No.1を作成した(なおゼラチン硬化剤(H-2)や、界面活性剤も含まれている)。

[試料No.2の作成]

下引加工したセルローストリアセテートフィルム上にハレーション防止層(黒色コロイド銀0.40g及びゼラチン3.0gを含有する)を有する透明支持体上に、下記の各層を順番に塗設することにより試料No.2を作成した。

層1: 赤感性ハロゲン化銀乳剤層の低感度層(RL-1)

平均粒径  $0.42\mu\text{m}$ 、AgI 7モル%を含むAgBrI

0.8gのゼラチンと、0.07gの2,5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノン(HQ-1という)を溶解した0.04gのジブチルフタレート(DBPという)を含有する中間層。

層4: 緑感性ハロゲン化銀乳剤層の低感度層(GL-1)

乳剤Iを緑感性に色増感したもの0.80gと、0.80gの例示マゼンタカブラー(M-2)、0.02gの例示カラーマゼンタカブラー(CM-1)、0.01gの前記DIR化合物を溶解した0.95gのTCPを2.2gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している緑感性ハロゲン化銀乳剤層の低感度層。

層5: 緑感性ハロゲン化銀乳剤層の高感度層(GH-1)

平均粒径  $0.8\mu\text{m}$ 、AgI 6モル%を含むAgBrI

からなる乳剤を緑感性に色増感した1.8gの乳剤と、0.20gの例示マゼンタカブラー(M-2)を0.25gのTCPに溶解し、1.9gのゼラチンを含む水溶液中に乳化分散した分散物とを含有している緑

0.23g のゼラチン及びポリメチルメタクロレート粒子（直径  $2.5\mu$ ）及び下記無機吸収剤 U、V-1、U、V-2 の乳化分散物を含むゼラチン

啓.

UV-1 ; 2-(2-ベンゾトリアゾリル)-4-t-ベン  
チルフェノール

UV-2: 2-(3-シアノ-3-(n-ドデシルアミノカルボニル)アニリデン-1-エチルピロリジン

但し、層9のゼラチン液は、中粘度のゼラチンの10%水溶液を後記ゼラチン硬化剤(H-1)を、pH 6.5、63℃で60分間に亘り前処理しておく。

なお上記各層には、上記の組成物の他に後記ゼラチン硬化剤（H-2）や、界面活性剤を添加した。

( H - 1 )

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CHO} \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \diagup \text{COCH-CH}_2 \\ \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{COCH-CH}_2 \end{array}$$

( H - 2 )

$$[(CH_2=CHSO_2)(CH_2SO_2CH_2CH_2)]_2NCH_2CH_2SO_3K$$

下記のカラーネガ用発色現像液を基本処方として実験を行った。

〔発色現像液組成〕

以上